

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 320 762**  
**A2**

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **88120401.0**(51) Int. Cl.4: **C07F 7/08**(22) Anmeldetag: **07.12.88**

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

(30) Priorität: **18.12.87 DE 3742934**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.06.89 Patentblatt 89/25**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(72) Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**  
**Sepp-Herberger-Strasse 17**  
**D-8056 Neufahrn(DE)**  
Erfinder: **Hermann, Wolfgang, Anton, Prof. Dr.**  
**Waldweg 10**  
**D-8051 Guggenhausen(DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung.**

(57) Durch Umsetzung einer Silylindenylverbindung der Formel II

$[R^1R^2Si(indenyl)_2]Me_2^1$  (II) ( $Me^1 = \text{Alkalimetall}$ )  
mit einem Titan- Zirkon- oder Hafniumtetrahalogenid erhält man eine chirale, stereorigide Metallocenverbindung der Formel I

$[R^1R^2Si(indenyl)_2]Me^2X_2$  (I)

( $Me^2 = Ti, Zr, Hf$ ),

welche als fast reines Racemat anfällt und als Katalysatorkomponente für die Polymerisation von 1-Olefinen dienen kann.

**EP 0 320 762 A2**

# Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindungen von Titan, Zirkon und Hafnium.

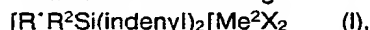
Chirale, stereorigide Metallocen-Verbindungen sind zusammen mit speziellen Cokatalysatoren, wie beispielsweise Aluminoxanen, hochaktive stereospezifische Katalysatoren zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropylen. Die chiralen Verbindungen können hierbei als Racemat eingesetzt werden, sie dürfen jedoch nicht als meso-Form vorliegen, da diese Form keine Stereospezifität zeigt.

Es besteht Interesse daran, eine Verbindung des Typs  $[(CH_3)_2Si(indenyl)_2]ZrCl_2$  für die Polymerisation von 1-Olefinen zu verwenden. Es war jedoch bislang nicht möglich, eine derartige Verbindung in Form des reinen Racemats zu gewinnen. Bei allen Versuchen wurde stets eine Mischung mit der meso-Form erhalten.

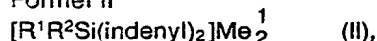
Bekannt sind Katalysatoren, welche aus substituierten Mono-, Di- und Tricyclopentadienyl-Koordinationskomplexen von Übergangsmetallen und Aluminoxanen bestehen (vgl. EP-A 129 368). Sie dienen zur Herstellung von Polyolefinen mit definierter Molmasse. Über die Herstellung der Übergangsmetallkomplexe wird in dieser Druckschrift nichts gesagt.

Nunmehr wurde gefunden, daß man silylverbrückte Metallocen-Verbindungen in nahezu reiner racemischer Form erhält, wenn man ein Alkalisalz einer Silylindenylverbindung mit einem Titan-, Zirkon- oder Hafniumhalogenid bei einer tiefen Temperatur umsetzt.

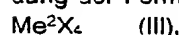
Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung der Formel I



worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_1$ -bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -Aralkylgruppe bedeuten,  $Me^1$  Titan, Zirkon oder Hafnium ist und  $X$  ein Halogenatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II



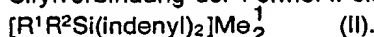
worin  $R^1$  und  $R^2$  die obengenannte Bedeutung haben und  $Me^1$  ein Alkalimetall ist, mit einer Verbindung der Formel III



worin  $Me^2$  und  $X$  die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von  $-78^\circ C$  bis  $+25^\circ C$  in einem inerten Lösemittel während 10 bis

1000 min umgesetzt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Silylverbindung der Formel II eingesetzt



In dieser Formel ist  $Me^1$  ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium.  $R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden und bedeuten  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_2$ - bis  $C_6$ -Alkenyl,  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - bis  $C_{12}$ -Aryl,  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Aralkyl, insbesondere bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  Methyl oder Phenyl. Besonders bevorzugt wird  $Li_2[(CH_3)_2Si(indenyl)_2]$  eingesetzt.

Die Verbindung der Formel II wird umgesetzt mit einer Verbindung der Formel III



worin  $Me^2$  Titan, Zirkon oder Hafnium, vorzugsweise Zirkon oder Hafnium, und  $X$  ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, sind. Diese Metallhalogenide werden entweder als solche oder als Solvatkomplexe, beispielsweise mit Tetrahydrofuran, verwendet. Die Lösemittel müssen frei von Feuchtigkeit und Sauerstoff sein.

Die Reaktion wird in einem inerten Lösemittel durchgeführt. Geeignete Lösemittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Hexan, Pentan, oder Ether wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan. Vorzugsweise werden Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran verwendet.

Die Reaktionstemperatur beträgt  $-78^\circ C$  bis  $+25^\circ C$ , vorzugsweise  $-40^\circ C$  bis  $0^\circ C$ .

Die Reaktionszeit beträgt 10 bis 1000, vorzugsweise 60 bis 180 min.

Die Reaktion wird unter Rühren und in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Die so erhaltenen ansa-Metallocen-Verbindungen der Formel I



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Me^2$  und  $X$  die oben angegebene Bedeutung haben, können aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie etherischen oder halogenhaltigen Lösemitteln umkristallisiert werden. Als besonders günstig erwiesen sich Mischungen aus Chloroform und Hexan.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß die silylverbrückten Metallocen-Verbindungen in der racemischen Form entstehen und keine oder nur sehr geringe Anteile der meso-Form enthalten. Besonders bei der Verwendung der Komplexe als Katalysatoren, wie zum Beispiel in der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, ist dies von entscheidender Bedeutung, da nur die racemische,

nicht aber die meso-Form Stereoselektivität zeigt. Während z.B.  $\text{rac-}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{indenyl})_2]\text{TiCl}_2$  hochisotaktisches Polypropylen liefert, erzeugt dessen meso-Form nur ataktisches Polymer.

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind in Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt worden.

### Beispiel 1

$\text{rac-}[(\text{Dimethylsilandiyl})\text{bis}(\eta^5\text{-indenyl})\text{-}]\text{hafniumdichlorid}$  ( $\text{rac-}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{HfCl}_2$ )

Eine Lösung von 18,2 g (63,2 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2$  in 20 cm<sup>3</sup> Diethylether und 30 cm<sup>3</sup> Hexan wurde bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung langsam mit 52 cm<sup>3</sup> (130 mmol) einer 2,5 M Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. Man rührte noch ca. 2 h bei Raumtemperatur und filtrierte den farblosen Niederschlag über eine Glasfritte ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum erhielt man 20,5 g eines farblosen Pulvers, das ca. 85 Gew.-%  $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]$  enthielt (Etherat-Komplex; 92 % d.Th.).

Eine Suspension von 5,40 g (11,5 mmol)  $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  in 80 cm<sup>3</sup> Diethylether wurde bei -78 °C mit 4,76 g (13,5 mmol) des Dilithiumsalzes versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ab ca. -30 °C eine rasche Gelbfärbung einsetzte. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Glasfritte filtriert. Der orangebraune Rückstand wurde mit insgesamt 30 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert. Die orangefarbene Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Diese wurde bei -35 °C und Zusatz von Hexan vervollständigt. Insgesamt ließen sich 2,0 g (32 %)  $\text{rac-}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{HfCl}_2$  in Form orangegelber Kristalle isolieren, die sich bei einer Temperatur über 100 °C allmählich zersetzen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,00-7,57 (m, 8, Arom.-H), 6,81 (d, 2,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_2$ ), 6,04 (d, 2,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$ ), 1,11 (s, 6,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

### Beispiel 2

$\text{rac-}[(\text{Dimethylsilandiyl})\text{bis}(\eta^5\text{-indenyl})\text{-}]\text{zirkondichlorid}$  ( $\text{rac-}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{ZrCl}_2$ )

1,35 g (3,60 mmol)  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  und 1,40 g (3,96 mmol)  $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]$  wurden in 40 cm<sup>3</sup> Diethylether analog Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 350 mg (22 %)  $\text{rac-}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{ZrCl}_2$  als orange Kristalle, die sich bei einer Temperatur über 130 °C allmählich zersetzten.

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{ZrCl}_2$  als orange Kristalle, die sich bei einer Temperatur über 130 °C allmählich zersetzten.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,04-7,60 (m, 8, Arom.-H), 6,91 (d, 2,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_2$ ), 6,08 (d, 2,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$ ), 1,12 (s, 6,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

### Beispiel 3

$\text{rac-}[(\text{Methylphenylsilandiyl})\text{bis}(\eta^5\text{-indenyl})\text{-}]\text{hafniumdichlorid}$  ( $\text{rac-}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{HfCl}_2$ )

Eine Lösung von 4,60 g (13,12 mmol)  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{indenyl})_2$ , hergestellt aus Indenyllithium und Methylphenyl-dichlorsilan, in 10 cm<sup>3</sup> Diethylether und 20 cm<sup>3</sup> Hexan wurde bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung langsam mit 12 cm<sup>3</sup> (30 mmol) einer 2,5 M Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. Man rührte noch 30 min bei Raumtemperatur und entfernte das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der hellbraune Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet und in 30 cm<sup>3</sup> Hexan aufgenommen. Die bräunliche Suspension wurde über eine Glasfritte filtriert. Der hellbraune Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 5,25 g eines beigefarbenen Pulvers, das 90 Gew.-%  $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{indenyl})_2]$  enthielt (Etherat-Komplex; 99 % d.Th.).

Eine Suspension von 5,10 g (11,0 mmol)  $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  in 100 cm<sup>3</sup> Diethylether wurde bei -78 °C mit 5,25 g (13,0 mmol) des Dilithio-Salzes versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung innerhalb 10 h auf Raumtemperatur erwärmen und filtrierte sie über eine Glasfritte ab. Der rotbraune Rückstand wurde mit 60 cm<sup>3</sup> Diethylether gewaschen. Die vereinigten orangegelben Filtrate wurden unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Der verbliebene orangegelbe Rückstand wurde in Toluol aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Eindampfen in Vakuum erhielt man 3,1 g (47 % d.Th.)  $\text{rac-}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{indenyl})_2]\text{HfCl}_2$  als gelbes Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,6-8,1 (m, 13, Arom.-H), 6,8-6,9 (m, 2,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_2$ ), 6,10 und 6,16 (2xd, 2,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$ ), 1,21 (s, 3,  $\text{SiCH}_3$ ).

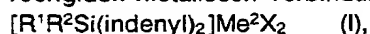
### Beispiel 4

Eine Lösung von 5,60 g (19,4 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{indenyl})_2$  in 100 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung langsam mit 15,5 cm<sup>3</sup> (38,7 mmol) einer 2,5 M Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt, wobei eine Dunkelrotfärbung ein-

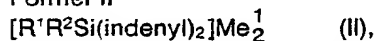
setzte. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die so bereitete Lösung des Dilithio-Salzes bei 0 °C zu einer Suspension von 7,20 g (19,0 mmol)  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  innerhalb 6 h zugetropft. Man engte den Ansatz bis zur beginnenden Kristallisation ein, ließ noch weitere 2 h rühren und kühlte auf -35 °C. Der orangefarbene Niederschlag wurde auf einer Glasfritte abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 1,50 g (17 % d.Th.) rac-[-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(indenyl)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> als orangefarbene Kristalle.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung der Formel I



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkylgruppe bedeuten, Me<sup>2</sup> Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II

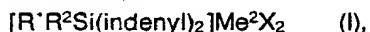


worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obengenannte Bedeutung haben und Me<sup>1</sup> ein Alkalimetall ist, mit einer Verbindung der Formel III



worin Me<sup>2</sup> und X die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -78 °C bis +25 °C in einem inerten Lösemittel wahren 10 bis 1000 min umgesetzt wird.

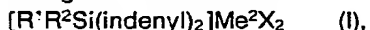
2. Chirale, stereorigide Metallocen-Verbindung der Formel I



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkylgruppe bedeuten, Me<sup>2</sup> Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet.

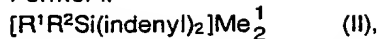
Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung der Formel I

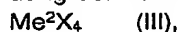


worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkylgruppe bedeuten, Me<sup>2</sup> Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der

Formel II



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obengenannte Bedeutung haben und Me<sup>1</sup> ein Alkalimetall ist, mit einer Verbindung der Formel III



worin Me<sup>2</sup> und X die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -78 °C bis +25 °C in einem inerten Lösemittel wahren 10 bis 1000 min umgesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 320 762  
A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88120401.0

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07F 7/08**

22 Anmeldetag: 07.12.88

30 Priorität: 18.12.87 DE 3742934

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.06.89 Patentblatt 89/25

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

98 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 31.10.90 Patentblatt 90/44

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**  
**Sepp-Herberger-Strasse 17**  
**D-8056 Neufahrn(DE)**  
Erfinder: **Hermann, Wolfgang, Anton, Prof. Dr.**  
**Waldweg 10**  
**D-8051 Gigggenhausen(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung.**

57 Durch Umsetzung einer Silylindenylverbindung  
der Formel II

$[R^1R^2Si(indenyl)_2]Me_2^1$  (II) ( $Me^1 = \text{Alkalimetall}$ )  
mit einem Titan- Zirkon- oder Hafniumtetrahalogenid  
erhält man eine chirale, stereorigide Metallocenver-  
bindung der Formel I

$[R^1R^2Si(indenyl)_2]Me^2X_2$  (I)

( $Me^2 = Ti, Zr, Hf$ ),

welche als fast reines Racemat anfällt und als Kata-  
lysatorkomponente für die Polymerisation von 1-Ole-  
finen dienen kann.

**EP 0 320 762 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 12 0401

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	WO-A-8 703 604 (EXXON CHEMICAL PATENTS, INC.) * Seite 7, Zeile 7 - Seite 9, Zeile 31; Anspruch 7 * ---	2	C 07 F 17/00 // C 08 F 4/64
Y	COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCE DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, Band 267, Nr. 6, Serie C, 5. August 1968, Seiten 467-470, Paris, FR; E. MARECHAL et al.: "Préparation et polymérisation cationique du diméthyl di-(indényl-I.I') silane" * Seite 467 * ---	1,2	
Y	"Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", achte völlig neu bearbeitete Auflage, Teil 2, 1980, Seiten 223-232, Springer-Verlag, Berlin, DE; U. THEWALT: "Titan-organische Verbindungen" * Seite 227, Beispiele 3,25 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 F 17/00 C 08 F 4/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-06-1990	Prüfer DAY G.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	